



Nitrowanie teoria

Chemia I Technologia Materiałów Wybuchowych (Wojskowa Akademia Techniczna)



Zeskanuj, aby otworzyć na stronie Studocu

Nitrowanie.

Poniższy tekst pochodzi z książki "Pracownia preparatyki organicznej" Mirosława Dziankowskiego, wydanej przez PWSiP w 1989r.

XI. NITROWANIE

Nitrowaniem nazywamy reakcję podstawienia grupami nitrowymi jednego lub więcej atomów wodoru w cząsteczce związku organicznego.

Do nitrowania stosuje się kwas azotowy lub tzw. mieszaninę nitrującą zawierającą stężony kwas siarkowy i azotowy.

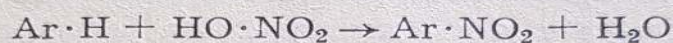
Przebieg reakcji nitrowania zależy od stężenia kwasu azotowego, temperatury, sposobu dawkowania reagentów, czasu trwania reakcji, powierzchni zetknięcia reagentów, wymiany cieplnej itd. Nitrowanie jest reakcją egzotermiczną.

Reakcję nitrowania prowadzi się na ogół w temperaturach niskich (0 do 60°C), ponieważ w temperaturach wyższych reakcja może przebiegać zbyt gwałtownie, kwas azotowy może utleniać związek, a nawet może nastąpić wybuch. Obniżenie temperatury reakcji w większym stopniu hamuje działanie utleniające kwasu azotowego niż działanie nitrujące. Przy otrzymywaniu związków zawierających więcej niż jedną grupę nitrową nitrowanie prowadzi się w wyższej temperaturze i używa się bardziej stężonego kwasu azotowego.

Nie wszystkie związki organiczne można nitrować. Spośród związków nadających się do nitrowania najtrudniej poddają się

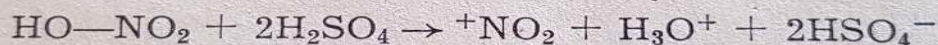
tej reakcji związki alifatyczne; o wiele łatwiej i z większą wydajnością nitrują się związki aromatyczne.

W wyniku nitrowania powstaje związek nitrowy oraz woda

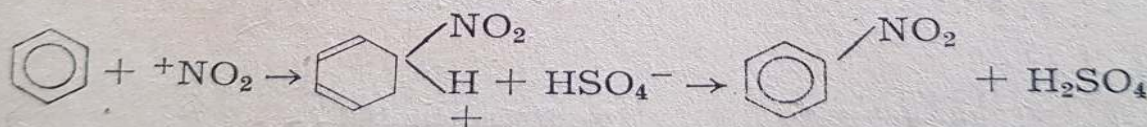


która stopniowo rozcieńcza kwas azotowy, co hamuje przebieg reakcji. Stężony kwas siarkowy zawarty w mieszaninie nitrującej pochłania wodę i dzięki temu stężenie kwasu azotowego jest utrzymane na właściwym poziomie.

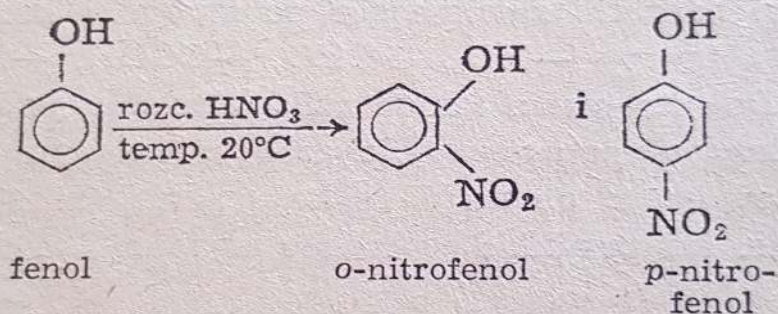
Benzen nitruje się względnie łatwo. W reakcji nitrowania benzenu bierze udział kation nitroniowy $^+\text{NO}_2$, który powstaje w mieszaninie nitrującej zgodnie z reakcją:



Mechanizm reakcji nitrowania benzenu można wyrazić równaniem:

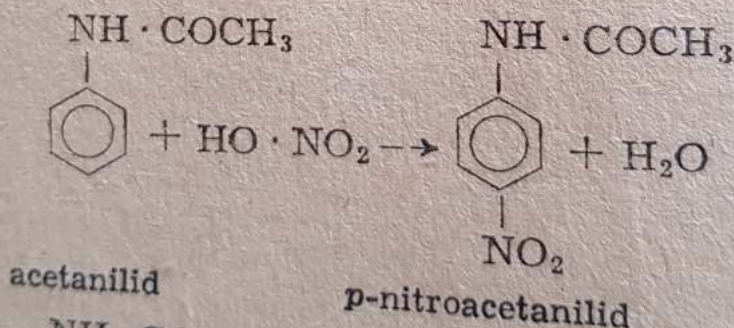
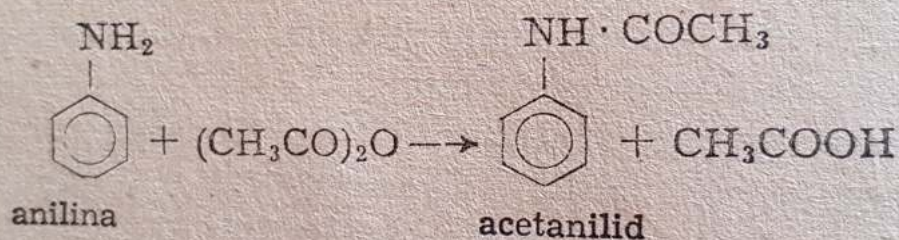


Pochodne benzenu nitrują się łatwiej lub trudniej od benze-
nu, w zależności od rodzaju podstawnika. Pochodne benzenu za-
wierające podstawniki kierujące w położenie *orto* i *para* (grupy
—OH, —OR, —NH₂, —Cl) nitrują się łatwo. Na przykład fenol
można nitrować rozcieńczonym kwasem azotowym i w niskiej
temperaturze; w wyniku otrzymuje się mieszaninę *o*- i *p*-nitro-
fenoli.



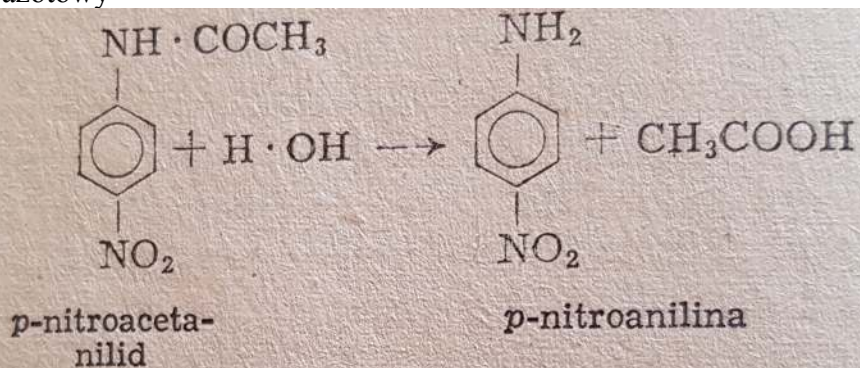
Natomiast chlorowce i grupy alkilowe tylko w nieznacznym
stopniu ułatwiają wprowadzenie grupy nitrowej. Na przykład do
nitrowania toluenu lub chlorobenzenu stosuje się mieszaninę ni-
trującą i reakcję przeprowadza się prawie w takich samych wa-
runkach, w jakich nitruje się benzen.

Wolnych amin aromatycznych na ogół nie można nitrować,
ponieważ kwas azotowy mógłby je utlenić. Dlatego przed nitro-
waniem grupę aminową zabezpiecza się przez acetylowanie i ni-
truje się pochodną acetylową aminy, którą po reakcji hydrolizuje
się na nitroaminę.

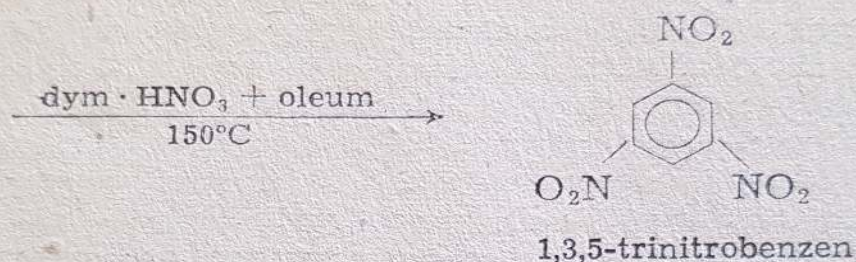
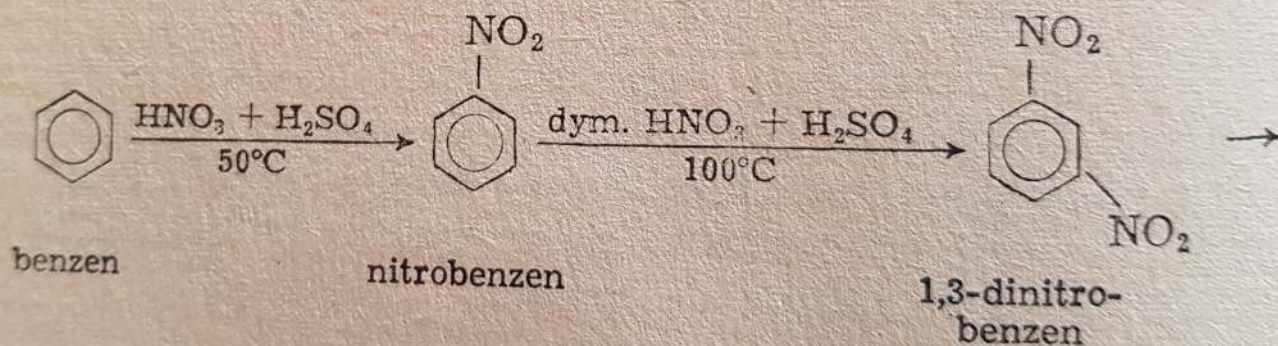


$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ – bezwodnik kwasu octowego

$\text{HO}\cdot\text{NO}_2$ – kwas azotowy



Pochodne benzenu zawierające podstawniki kierujące w położenie *meta* (grupy $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) nitrują się trudno. Do nitrowania takich związków stosuje się mieszaninę dymiącego kwasu azotowego z kwasem siarkowym lub stężonego kwasu azotowego z oleum i reakcję prowadzi się w wyższej temperaturze. Na przykład w celu otrzymania *m*-dinitrobenzenu



wkrapla się nitrobenzen do mieszaniny dymiącego kwasu azotowego ze stężonym kwasem siarkowym, a po ukończeniu wkraplania mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej. Wprowadzenie trzeciej grupy nitrowej zachodzi bardzo trudno.

W niektórych przypadkach do nitrowania zamiast kwasu azotowego lub mieszaniny nitrującej stosuje się mieszaninę azotanu sodowego lub potasowego z kwasem siarkowym.

W aromatycznych związkach nitrowych grupa nitrowa połączona jest z węglem nie związanym z atomem wodoru, a więc trzeciorzędowym.

w grupie – CH_3 atom węgla jest pierwszo rzędowy

w – CH_2 – drugorzędowy,

a w – C – trzeciorzędowy.

Wprowadzenie grupy nitrowej do cząsteczki związku o charakterze kwasowym zwiększa kwasowość otrzymanego związku, na przykład nitrofenole są bardziej kwaśne od fenolu. Przeciwnie, związki o charakterze zasadowym po znitrowaniu wykazują słabsze własności zasadowe, na przykład nitroanilina jest słabszą zasadą od aniliny.

Związki nitrowe mają duże znaczenie, praktycznie stosuje się je na przykład do otrzymywania amin, które z kolei są związkami wyjściowymi do syntez barwników, środków farmaceutycznych i innych. Niektóre związki nitrowe, jak na przykład trinitrobenzen, trinitrotoluen, trinitrofenol, są stosowane jako materiały wybuchowe.

Związki alifatyczne nitrują się bardzo trudno, nitrowanie prowadzi się w wysokiej temperaturze rozcieńczonym kwasem azotowym lub tlenkami azotu. W wyniku reakcji otrzymuje się mieszaninę różnorodnych związków nitrowych oraz mieszaninę produktów utlenienia. Stosunkowo najłatwiej nitrują się związki, które zawierają trzeciorzędowy atom węgla.

Trzeciorzędowe związki nitrowe są obojętne, natomiast związki pierwszo- i drugorzędowe mają charakter kwasowy i rozpuszczają się w roztworach wodorotlenków potasowego i sodowego; roztwory ich są żółte.

Przy nitrowaniu należy pamiętać, że kwas siarkowy, kwas azotowy i mieszanina nitrująca są substancjami silnie żrącymi. Przy nieprzestrzeganiu warunków reakcji, np. przez nieutrzymanie podanego zakresu temperatur albo użyciu zbyt dużych ilości reagentów, niestarannym mieszanin, złym chłodzeniu, stosowaniu nie dość czystych substancji, reakcja może mieć przebieg gwałtowny, a nawet wybuchowy.

Z tych względów wszystkie operacje powinny być wykonywane bardzo ostrożnie i ściśle według przepisów. W przypadku wątpliwości należy zwrócić się o radę do nauczyciela. Związki nitrowe są substancjami trującymi, a tworzące się przy niewłaściwym nitrowaniu związki wielonitrowe, są wybuchowe.